

**HEAT-RESISTANCE LOW DIELECTRIC CONSTANT THIN FILM,
FORMATION METHOD THEREFOR, SEMICONDUCTOR INTERLAYER
INSULATING FILM MADE OF THE HEAT-RESISTANCE LOW DIELECTRIC
CONSTANT THIN FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE
SEMICONDUCTOR INTERLAYER INSULATING FILM**

Publication number: JP2001015496 (A)

Publication date: 2001-01-19

Inventor(s): TSUNODA MAKOTO; NOBUTOKI EIJI; MIKAMI NOBORU

Applicant(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Classification:




- international: *H01L21/31; C01B35/14; C23C16/38; H01B3/02;
H01L21/312; H01L21/314; H01L21/318; H01L21/768;
H01L23/522; C01B35/00; C23C16/38; H01B3/02;
H01L21/02; H01L21/70; H01L23/52; (IPC1-7): H01L21/31*

- European: H01B3/02; H01L21/312; H01L21/314

Application number: JP19990181147 19990628

Priority number(s): JP19990181147 19990628

Also published as:

 JP3508629 (B2)
 US2002053653 (A1)
 US6458719 (B1)

Abstract of JP 2001015496 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film that has improved heat resistance, has low dielectric constant, and can be applied to a semiconductor element, electrical circuit components, or the like. **SOLUTION:** This heat-resistance low dielectric constant thin film is composed of molecules, whose element symbols are B, N, and H, has a composition which satisfies $0.7 < \text{number of N atoms} < 1.3$ and $1.0 < \text{number of H atoms} < 2.2$ for one atom of B, and has a dielectric constant of 2.4 or less.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

2/4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-15496
(P2001-15496A)

(43) 公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 L 21/31

識別記号

F I

H 0 1 L 21/31

データベース(参考)

B 5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-181147

(22) 出願日

平成11年6月28日 (1999.6.28)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 角田 誠

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 信時 英治

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

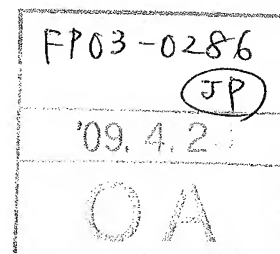
弁理士 宮田 金雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱低誘電率薄膜、その形成方法、その耐熱低誘電率薄膜からなる半導体層間絶縁膜及びこの半導体層間絶縁膜を用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、耐熱性に優れ、誘電率が低く、半導体素子、電気回路部品などに適用可能な薄膜を提供することである。

【解決手段】 元素記号がBとNとHとからなる分子で構成される薄膜であって、組成がBの1原子に対して、 $0.7 < N \text{原子数} < 1.3$ および $1.0 < H \text{原子数} < 2.2$ なる関係を満足し、誘電率が2.4以下である耐熱低誘電率薄膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 元素記号がBとNとHとからなる分子で構成される薄膜であって、組成がBの1原子に対して、 $0.7 < N \text{原子数} < 1.3$ および $1.0 < H \text{原子数} < 2.2$ なる関係を満足し、誘電率が2.4以下であることを特徴とする耐熱低誘電率薄膜。

【請求項2】 熱分解温度が 450°C 以上であることを特徴とする請求項1記載の耐熱低誘電率薄膜。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の耐熱低誘電率薄膜を基板表面に形成する方法が、化学的気相成長法によることを特徴とする耐熱低誘電率薄膜の形成方法。

【請求項4】 化学的気相成長における原料ガスに、ジボランを含むガスとアンモニアを含むガスとを用いることを特徴とする請求項3記載の耐熱低誘電率薄膜の形成方法。

【請求項5】 化学的気相成長における原料ガスに、ボラジンを含むガスを用いることを特徴とする請求項3記載の耐熱低誘電率薄膜の形成方法。

【請求項6】 請求項1または請求項2記載の耐熱低誘電率薄膜からなる半導体層間絶縁膜。

【請求項7】 請求項3～請求項5記載の耐熱低誘電率薄膜の形成方法によって形成される半導体層間絶縁膜。

【請求項8】 請求項6または請求項7の半導体層間絶縁膜を用いた半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の層間などに用いられる絶縁膜、電気回路部品として用いられる半導体デバイスなど耐熱低誘電率材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体素子の高速化、高集積化につれて、信号遅延の問題が深刻になりつつある。信号遅延は配線の抵抗Rと配線間ならびに層間の容量Cの積で表されるものである。遅延を最小に抑えるためには、配線抵抗を低下させることと並んで、層間絶縁膜の誘電率を下げるのが有効な手段である。

【0003】そこで最近では、層間絶縁膜の誘電率を低くするために、フッ素原子を導入したシリコン酸化膜(SiOF膜)で、層間絶縁膜を形成することが提案されている。また有機化合物材料は比較的、誘電率を低くすることが可能であるため、フッ素原子を導入したパリレン蒸着膜やポリイミドに膜で層間絶縁膜を形成することも提案されている(柴田英毅、電子情報通信学会誌、第80巻、3号、235ページ、1997年)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、前者のSiOF膜で層間絶縁膜を形成する場合では、従来のものに比べて層間絶縁膜の誘電率が低くなるものの誘電率が

3.2～3.5程度であり、したがって配線間の容量低減や配線の信号伝播遅延の防止等が十分に図られていない。また後者の有機化合物材料で層間絶縁膜を形成する場合は、ポリイミドにフッ素原子を導入した膜やアリエールエーテル系高分子で誘電率2.7が達成されているがまだまだ不十分である。そしてパリレンの蒸着膜では誘電率2.4を達成できるが耐熱性が $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 程度しか得られないため、半導体素子の製造プロセスに制限を加えてしまう。

【0005】また、多孔質のSiO₂膜において誘電率2.0～2.5の値が報告されているが、気孔率が高いため機械的強度(CMP研磨プロセス耐性)が弱く、また、気孔径ばらつくという問題がある。

【0006】またこれら高分子材料および多孔質SiO₂膜は、従来のSiO₂層間絶縁膜よりも熱伝導性が劣るため配線温度上昇による配線寿命劣化(エレクトロマイグレーション)が懸念されている。

【0007】以上のことから、誘電率が低く、また耐熱性、機械的強度、熱伝導性に優れた層間絶縁膜の開発が切望されている。具体的には、デザインルール $0.13\mu\text{m}\sim 0.10\mu\text{m}$ において、機械的強度、熱伝導性がSiO₂膜と同程度以上かつ誘電率2.4以下、耐熱性(熱分解温度) 450°C 以上が要求されている。

【0008】本発明の目的は、耐熱性に優れ、誘電率が低く、半導体素子、電気回路部品などに適用可能な耐熱低誘電率薄膜及びその形成方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に係る発明は、元素記号がBとNとHとからなる分子で構成される薄膜であって、組成がBの1原子に対して、 $0.7 < N \text{原子数} < 1.3$ および $1.0 < H \text{原子数} < 2.2$ なる関係を満足し、誘電率が2.4以下であることを特徴とする耐熱低誘電率薄膜である。

【0010】請求項2に係る発明は、請求項1記載の耐熱低誘電率薄膜において、熱分解温度が 450°C 以上であるものである。

【0011】請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の耐熱低誘電率薄膜を基板表面に形成する方法が、化学的気相成長法による耐熱低誘電率薄膜の形成方法である。

【0012】請求項4に係る発明は、請求項3記載の耐熱低誘電率薄膜の形成方法において、化学的気相成長における原料ガスに、ジボランを含むガスとアンモニアを含むガスを用いるものである。

【0013】請求項5に係る発明は、請求項3記載の耐熱低誘電率薄膜の形成方法において、化学的気相成長における原料ガスに、ボラジンを含むガスを用いるものである。

【0014】請求項6に係る発明は、請求項1または請求項2記載の耐熱低誘電率薄膜からなる半導体層間絶縁

膜である。

【0015】請求項7に係る発明は、請求項3～請求項5記載の耐熱低誘電率薄膜の形成方法によって形成される半導体層間絶縁膜である。

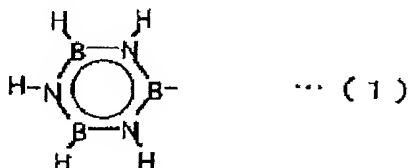
【0016】請求項8に係る発明は、請求項6または請求項7記載の半導体層間絶縁膜からなる半導体装置である。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明に係わる、元素記号がBとNとHとからなる分子で構成される薄膜において、B 10
原子に対して、 $0.7 < \text{N原子数} < 1.3$ および $1.0 < \text{H原子数} < 2.2$ なる関係を満足する化合物とは、具体的には、下記式(1)に示すボラジン(無機ベンゼンあるいはボラゾールとも呼ばれる)がある。

【0018】

【化1】



【0019】上記式(1)に示した構造およびその誘導体構造を基本単位にして、分子成長した化合物が本発明の耐熱低誘電率薄膜に好適であり、この化合物からなる耐熱低誘電率薄膜は半導体層間絶縁膜に適用することができ、さらにこの絶縁膜を適用することによって優れた半導体デバイスを製造することができる。

【0020】本発明の骨子となる材料(化合物)が低誘電率化を達成でき、誘電率を2.4以下にできる理由は 30
次のとおりである。すなわち、一般に材料の誘電率 ϵ は電子分極、原子分極、配向分極、界面分極などの分極の総和で表記されるが、本発明に係わる1MHz以上の周波数の高い領域では、界面分極などの寄与はなく、また配向性を示さない材料であれば、誘電率を支配する分極としての電子分極と原子分極だけを考えれば良い。本発明は、電子分極と原子分極の両方の分極率が小さな材料

を分子設計によって探索した結果、到達したものである。

【0021】すなわち、分子分極率 α は、
 $\alpha = \alpha(\text{電子分極}) + \alpha(\text{原子分極})$

とすると、分子の双極子モーメント μ は電場Eと分子の基準座標qの関数として与えられ、双極子モーメント μ の電場Eに対する微分から、電子分極と原子分極が評価できる。

$$d\mu(E, q) / dE = \delta\mu(E, q) / \delta E + \delta\mu(E, q) / \delta q \cdot \delta q / \delta E$$

$$\alpha(\text{電子分極}) = \delta\mu(E, q) / \delta E$$

$$\alpha(\text{原子分極}) = \delta\mu(E, q) / \delta q \cdot \delta q / \delta E$$

$$= \delta\mu / \delta q \cdot (\delta^2 E / \delta q \delta q)^{-1} \delta\mu / \delta q$$

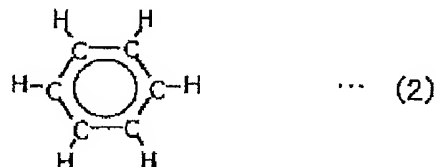
$$= \delta\mu / \delta q (\kappa)^{-1} \delta\mu / \delta q$$

から、原子分極は分子における原子間の結合強度 κ (力定数)に反比例するのである。

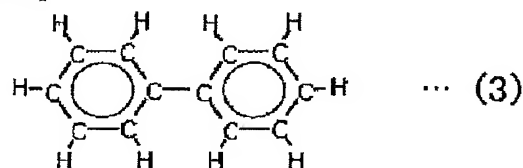
【0022】分極率 α の具体的な計算について述べる。上記したように、フッ素化パリレンの誘電率 $\epsilon = 2.4$ であることから、下記の式(5)～式(10)に示すモデル系について分子軌道計算を実施した。計算結果を表1にまとめて示す。

【0023】

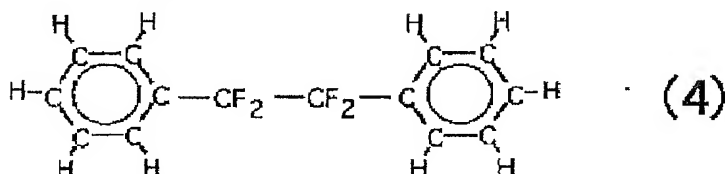
【化2】



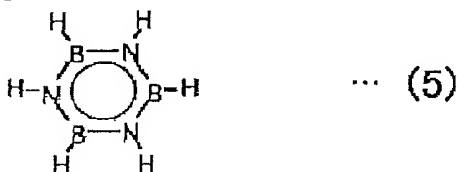
【化3】



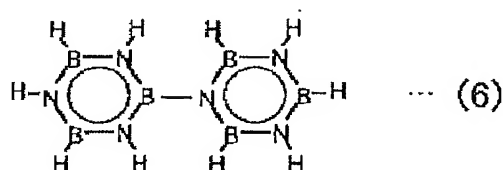
【化4】



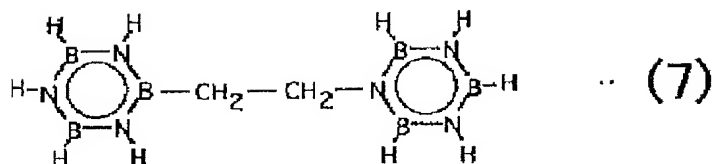
【化5】



【化6】



【化7】



【0024】

【表1】

表1

	式2	式3	式4	式5	式6	式7
α (電子分極)	48	103	120	39	87	101
α (原子分極)	0.11	0.21	1.35	1.81	3.92	3.76
分子分極率 α	48.11	103.21	121.35	40.81	90.92	104.76

【0025】表1の結果から明かなように、分子分極率 α は炭化水素系(式(5)、式(6)、式(7))よりもボラジン系(式(8)、式(9)、式(10))の方が小さくなっていることがわかる。つまりボラジン系が理論的にも小さい誘電率を示すことがわかる。各系の分子分極率比は、それぞれ

式(5)/式(2)=0.85、

式(6)/式(3)=0.88、

式(7)/式(4)=0.86

である。このことは、フッ素化パリレン(式(4))の誘電率 ϵ が2.4であるので、そのボラジン系(式

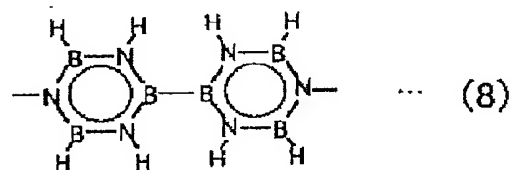
(7))の誘電率 ϵ が2.0~2.1になることが予測されることを示している。

【0026】以上の計算結果から、分子中にボラジン骨格を有している化合物が誘電率 ϵ 2.4以下を達成できることがわかるが、これをさらに具体的に記述すると、元素記号がBとNとHとからなる分子で構成される薄膜において、Bに対して、 $0.7 < N < 1.3$ および $1.0 < H < 2.2$ なる関係を満足する化合物が本発明には好適に用いられる。ここで、B1分子に対してNの分子数範囲が $0.7 < N < 1.3$ を外れると分子中に含有するボラジン骨格割合が少なくなり過ぎて、誘電率 ϵ が大きくなって2.4を超えてしまい、またHの分子数範囲

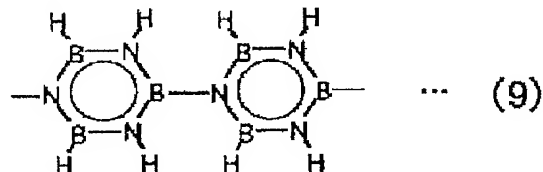
が $1.0 < H < 2.2$ を外れても分子中に含有するボラジン骨格割合が少なくなり過ぎるか、あるいはグラファイト化が起こって誘電率 ϵ が大きくなって2.4を超えてしまう。従って、本発明の具体的な化合物としては、分子中に下記の式(8)~式(12)の構造を含む材料などがあげられる。

【0027】

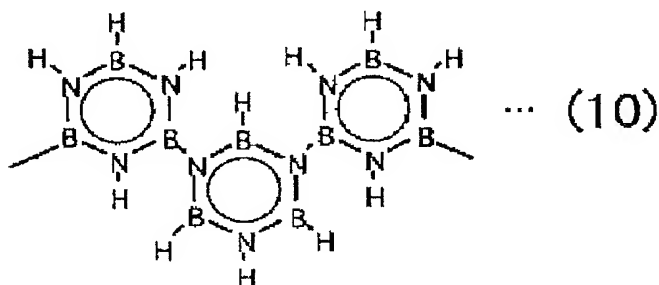
【化8】



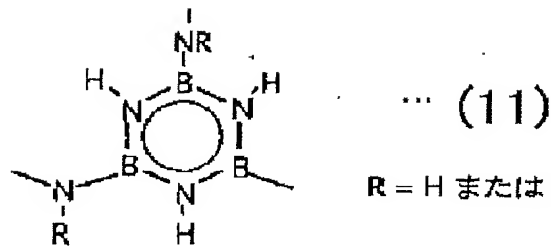
【化9】



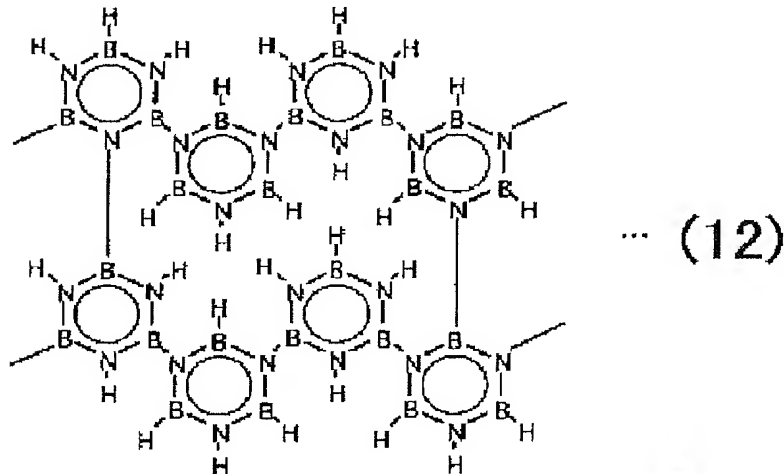
【化10】



【化11】



【化12】



【0028】また本発明により耐熱化が達成できるのは、述べるまでもなく有機系高分子材料と比較して耐熱性に優れた無機高分子系材料を用いているためである。

【0029】本発明に係わる元素記号がBとNとHとからなる分子で構成される耐熱低誘電率薄膜の作製は、例えば、S. V. Nguyen, T. Nguyen, H. Treichel, O. Spindler; J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 6, p1633 (1994)、W. F. Kane, S. A. Cohen, J. P. Hummel, B. Luther; J. Electrochem. Soc., Vol. 144, No. 2, p658 (1997)、M. Maeda, T. Makino; Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 26, No. 5, p660 (1987) などに従って行える。すなわち、ジボラン (B_2H_6) とアンモニア (NH_3) またはボラジン ($B_3N_3H_6$) とチッ素 (N_2) を原料として、これを化学的気相成長法 (CVD) に適用して縮合反応を行なわせる方法などにより得ることができる。

【0030】また上記合成においては、アルゴン (Ar) ガスなどの不活性ガスを原料のキャリアガスとして使用してもよい。

【0031】また、本発明に用いられる化学的気相成長 (CVD) を行うための装置としては、公知のプラズマ CVD 装置が用いられる。

【0032】なお、ボラジン ($B_3N_3H_6$) は空気中で自然発火するため取り扱いには注意を要するが、その

重合体は熱安定性にも優れたものとなる。

【0033】上記方法で形成された耐熱低誘電率薄膜は、そのままでも耐熱低誘電率薄膜として用いることもできるが、例えば、この生成膜を $800^{\circ}C$ 以下の温度 (グラファイト化のあまり進行しない温度) で熱処理してもよい。

【0034】本発明による耐熱低誘電率薄膜は、LSI 素子用層間絶縁膜、IC 基板など各種電子部品に応用することができる。

【0035】

【実施例】本発明の耐熱低誘電率薄膜を以下の実施例によって具体的に説明する。

【0036】実施例1. S. V. Nguyen等の方法 (S. V. Nguyen, T. Nguyen, H. Treichel, O. Spindler; J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 6, p1633 (1994)) に準じて、プラズマ CVD 装置 (RF: 13.56MHz) を用い、ボラジン ($B_3N_3H_6$) とチッ素 (N_2) を原料としてプラズマ重合を行い、金を対向電極として蒸着した石英板上に重合生成物を堆積させた。

【0037】実施例2. 原料にジボラン (B_2H_6) / チッ素 (N_2) = 1 / 100 混合ガスとアンモニア (NH_3) およびチッ素 (N_2) を用いた他は実施例1と同様にして重合生成物を堆積させた。

【0038】実施例1および2で得た堆積膜上に金を主電極として蒸着して $25^{\circ}C$ でインピーダンスアナライザ (ヒューレットパッカード社製: 4191A) を用いて

1MHzで誘電率を測定した。

表2および表3にまとめて示す。

【0039】実施例1および実施例2のプラズマ重合条件、生成物の元素分析結果、および誘電率の測定結果を

【0040】
【表2】

		実施例1				
サンプル記号		A	B	C	D	E
流量 (sccm)	B ₃ N ₃ H ₆	100	100	100	100	100
	B ₂ H ₆ /N ₂	—	—	—	—	—
	NH ₃	—	—	—	—	—
	N ₂	100	100	100	100	100
投入電力 (W)		100	100	200	200	200
真空度 (Torr)		2	2	2	2	2
基板温度 (°C)		300	250	200	200	150
元素比率 (B : N : H)		1 : 1 : 1.5	1 : 0.9 : 1.4	1 : 0.9 : 1.3	1 : 1.1 : 1.3	1 : 1.1 : 1.3
誘電率 (ε)		2.16	2.25	2.26	2.31	2.35

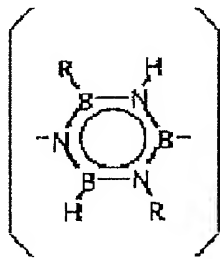
【表3】

		実施例2				
サンプル記号		F	G	H	I	J
流量 (sccm)	B ₃ N ₃ H ₆	—	—	—	—	—
	B ₂ H ₆ /N ₂	1000	1000	1000	1000	1000
	NH ₃	100	100	100	100	100
	N ₂	2000	2000	2000	2000	2000
投入電力 (W)		200	200	400	200	400
真空度 (Torr)		4	4	4	4	4
基板温度 (°C)		250	300	300	300	350
元素比率 (B : N : H)		1 : 1.2 : 1.3	1 : 1.2 : 1.3	1 : 1.2 : 1.3	1 : 1.2 : 1.5	1 : 1.3 : 1.6
誘電率 (ε)		2.36	2.33	2.29	2.31	2.34

【0041】実施例1～2で得た薄膜A～Jは、何れも誘電率2.4以下であり、これらの結果から、本発明が目的とする低誘電率薄膜を、得ることができることがわかった。

【0042】なお、この堆積膜は構成元素比率から、下記式(13)の構造のものを含むと考えられる。

【0043】
【化13】



R = H または borazinyll ... (13)

【0044】また、これら薄膜は何れも、1,000°C～1,200°Cに加熱することによって、脱水素してグラファイト化するが、450°Cの耐熱性は十分に保有している。

【0045】

【発明の効果】請求項1ないし5によれば、比誘電率が2.4以下、耐熱性450°C以上の耐熱低誘電率薄膜が得られる。

【0046】また、請求項6ないし8によれば、LSI用層間絶縁膜、IC基板など半導体素子および電気回路

部品へこの耐熱低誘電率薄膜を適用することにより、電気信号の遅延が小さくなるため、デバイスの高速化に対

応することができる。

フロントページの続き

(72) 発明者 三上 登
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5F045 AA08 AB31 AC12 AC15 AD06
AE21 CB05 DC63